

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP02002198332A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002198332 A
TITLE: METAL POLISHING LIQUID AND POLISHING
METHOD USING IT
PUBN-DATE: July 12, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TERASAKI, HIROKI	N/A
KAMIGATA, YASUO	N/A
UCHIDA, TAKESHI	N/A
KURATA, YASUSHI	N/A
IGARASHI, AKIKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2001316952

APPL-DATE: November 11, 1999

INT-CL (IPC): H01L021/304, C09K003/14, H01L021/3205

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metal polishing liquid which realizes a high CMP speed without causing damage on a polishing surface even after freezing and thawing, enables a high planarity a reduction of an amount of dicing, and a decrease of an amount of erosion, allows a formation of a buried pattern of a metal film having high reliability, and to provide a polishing

method using it.

SOLUTION: The metal polishing liquid uses a metal polishing precursor whose property is substantially not different from that before freezing even after thawing, and the metal polishing liquid contains a solvent of metal oxide, a protective-film forming agent, an aqueous high-polymer-molecule, and water. The metal polishing precursor added by an oxidizer of metal is the metal polishing liquid.

COPYRIGHT: (C) 2002, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-198332

(P2002-198332A)

(43)公開日 平成14年7月12日(2002.7.12)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	テ-ロード(参考)
H 01 L 21/304	6 2 2	H 01 L 21/304	6 2 2 C 5 F 0 3 3
	6 2 1		6 2 1 Z
	6 2 2		6 2 2 X
C 09 K 3/14	5 5 0	C 09 K 3/14	5 5 0 Z
H 01 L 21/3205		H 01 L 21/88	K

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-316952(P2001-316952)
(62)分割の表示 特願平11-321719の分割
(22)出願日 平成11年11月11日(1999.11.11)

(71)出願人 000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(72)発明者 寺崎 裕樹
茨城県つくば市和合48 日立化成工業株式
会社総合研究所内
(72)発明者 上方 康雄
茨城県つくば市和合48 日立化成工業株式
会社総合研究所内
(74)代理人 100071559
弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法

(57)【要約】

【課題】 凍結解凍後も研磨面に傷を発生させずに高い
CMP速度を発現し、高平坦化、ディッシング量低減及
びエロージョン量低減を可能とし、信頼性の高い金属膜
の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及び
それを用いた研磨方法を提供する。

【解決手段】 解凍後も凍結前の特性と実質的に変わら
ない金属用研磨液前駆体を用いた金属用研磨液であり、
金属用研磨液前駆体が、酸化金属溶解剤、保護膜形成
剤、水溶性高分子及び水を含有し、この金属用研磨液前
駆体に金属の酸化剤を添加して金属用研磨液とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】解凍後も凍結前の特性と実質的に変わらない金属用研磨液前駆体を用いた金属用研磨液。

【請求項2】金属用研磨液前駆体が、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水を含有する請求項1に記載の金属用研磨液。

【請求項3】請求項2に記載の金属用研磨液前駆体に金属の酸化剤を添加してなる金属用研磨液。

【請求項4】金属用研磨液前駆体が、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水を含有する請求項1に記載の金属用研磨液。

【請求項5】金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれる少なくとも1種である請求項3または請求項4に記載の金属用研磨液。

【請求項6】酸化金属溶解剤が、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸から選ばれる少なくとも1種である請求項2ないし請求項5のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項7】有機酸が、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、グリコール酸から選ばれる少なくとも1種である請求項6に記載の金属用研磨液。

【請求項8】保護膜形成剤が、ベンゾトリアゾール及びベンゾトリアゾールの誘導体から選ばれた少なくとも1種である請求項2ないし請求項7のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項9】水溶性高分子が、ポリアクリル酸及びボリアクリル酸の塩から選ばれる少なくとも1種である請求項2ないし請求項8のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項10】研磨される金属膜が、銅、銅合金から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1ないし請求項9のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項11】研磨定盤の研磨布上に請求項1ないし請求項10のいずれかに記載の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に半導体デバイスの配線工程における金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法に関連し、特に凍結後も特性の変わらない金属用研磨液に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路（以下LSIと記す）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（以下CMPと記す）法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、

埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第4944836号に開示されている。

【0003】また、最近はLSIを高性能化するため、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号公報に開示されている。

【0004】金属のCMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤（アラテン）上に研磨布（パッド）を貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（以下研磨圧力と記す）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

【0005】CMPに用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなっており必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌（Journal of Electrochemical Society）の第138巻11号（1991年発行）の3460～3464頁に開示されている。

【0006】CMPによる研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであると解釈できる。但し、凹部の金属膜表面の酸化層も溶解（以下エッチングと記す）されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッティングが進行てしまい、平坦化効果が損なわれることが懸念される。これを防ぐためにさらに保護膜形成剤が添加される。酸化金属溶解剤と保護膜形成剤の効果のバランスを取ることが重要であり、凹部の金属膜表面の酸化層はあまりエッティングされず、削り取られた酸化層の粒が効率良く溶解されCMPによる研磨速度が大きいことが望ましい。

【0007】このように酸化金属溶解剤と保護膜形成剤を添加して化学反応の効果を加えることにより、CMP

速度(CMPによる研磨速度)が向上すると共に、CMPされる金属層表面の損傷(ダメージ)も低減される効果が得られる。

【0008】しかしながら、従来の固体砥粒を含む金属用研磨液を用いてCMPによる埋め込み配線形成を行う場合には、(1)埋め込まれた金属配線の表面中央部分が等方に腐食されて皿の様に窪む現象(以下ディッシングと記す)の発生、(2)固体砥粒に由来する研磨傷(スクラッチ)の発生、(3)研磨後の基板表面に残留する固体砥粒を除去するための洗浄プロセスが複雑であること、(4)固体砥粒そのものの原価や廃液処理に起因するコストアップ、等の問題が生じる。

【0009】ディッシングや研磨中の銅合金の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及びBTA(ベンゾトリアゾール)を含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は例えば特開平8-83780号公報に記載されている。

【0010】銅または銅合金のダマシング配線形成やタンゲステン等のアラグ配線形成等の金属埋め込み形成においては、埋め込み部分以外に形成される層間絶縁膜である二酸化シリコン膜の研磨速度も大きい場合には、層間絶縁膜ごと配線の厚みが薄くなるシニングが発生する。その結果、配線抵抗の増加やパターン密度等により抵抗のばらつきが生じるために、研磨される金属膜に対して二酸化シリコン膜の研磨速度が十分小さい特性が要求される。そこで、酸の解離により生ずる陰イオンにより二酸化シリコンの研磨速度を抑制することにより、研磨液のpHをpKa-0.5よりも大きくする方法が提唱されている。この技術は、例えば特許第2819196号公報に記載されている。

【0011】一方、配線の銅或いは銅合金等の下層には、層間絶縁膜中への銅拡散防止のためにバリア層として、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等が形成される。したがって、銅或いは銅合金を埋め込む配線部分以外では、露出したバリア層をCMPにより取り除く必要がある。しかし、これらのバリア層導体膜は、銅或いは銅合金に比べ硬度が高いために、銅または銅合金用の研磨材料の組み合わせでは十分なCMP速度が得られない場合が多い。そこで、銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層導体を研磨する第2工程からなる2段研磨方法が検討されている。

【0012】銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層を研磨する第2工程からなる2段研磨方法では、被研磨膜の硬度や化学的性質が異なるために、研磨液のpH、砥粒及び添加剤等の組成物について、かなり異なる性質のものが検討されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】砥粒を含んだ金属用研

磨液では、凍結すると砥粒が凝集してしまい、解凍後、金属酸化剤を添加して使用した場合研磨面の傷の発生原因となった。従って、恒温保存が必要となり寒冷地での保存が困難であり、凍結解凍後も使用できる金属用研磨液が望まれていた。本発明は、凍結解凍後も研磨面に傷を発生させずに高いCMP速度を発現し、高平坦化、ディッシング量低減及びエロージョン量低減を可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法を提供するものである。さらに、本発明は、銅または銅合金とバリア層導体とを連続して効率的に研磨を行うことができ、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及びそれを用いた基板の研磨方法を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは金属用研磨液前駆体中の砥粒含有量を0~1重量%とすることにより、凍結解凍後も実質的に特性の変わらない金属用研磨液前駆体が提供できることを見出した。ここで、前駆体は、金属用研磨液のある成分を除いたもので、除いた成分を加えることにより金属用研磨液となるものである。また、前駆体は、凍結等の状態で、そのままで金属用研磨液として使用できず、物理的な手段である加温して、使用できる状態となる前のもの、または前者と後者の複合されたものである。本発明の金属用研磨液は、

20 (1)解凍後も凍結前の特性と実質的に変わらない金属用研磨液前駆体を用いた金属用研磨液である、(2)金属用研磨液前駆体が、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水を含有する上記(1)に記載の金属用研磨液、(3)上記(2)に記載の金属用研磨液前駆体に金属の酸化剤を添加してなる金属用研磨液、(4)金属用研磨液前駆体が、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水を含有する上記(1)に記載の金属用研磨液、(5)金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれる少なくとも1種である上記

30 (3)または(4)に記載の金属用研磨液、(6)酸化金属溶解剤が、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸から選ばれる少なくとも1種である上記(2)ないし(5)のいずれかに記載の金属用研磨液、(7)有機酸が、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、グリコール酸から選ばれる少なくとも1種である上記

40 (6)に記載の金属用研磨液、(8)保護膜形成剤が、ベンゾトリアゾール及びベンゾトリアゾールの誘導体から選ばれた少なくとも1種である上記(2)ないし(7)のいずれかに記載の金属用研磨液、(9)水溶性高分子が、ポリアクリル酸及びポリアクリル酸の塩から選ばれる少なくとも1種である上記(2)ないし(8)のいずれかに記載の金属用研磨液、(10)研磨される金属膜が、銅、銅合金から選ばれる少なくとも1種を含

50

む上記(1)ないし(9)のいずれかに記載の金属用研磨液である。また、本発明は、(11)研磨定盤の研磨布上に上記(1)ないし(10)のいずれかに記載の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、解凍後も凍結前の特性と実質的に変わらない金属用研磨液前駆体を用いた金属用研磨液であり、金属用研磨液前駆体が、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水を含有する。そして、これに金属の酸化剤を添加して金属用研磨液とする。また、金属用研磨液前駆体が、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水を含有し、凍結ないし低温状態にある状態で、これを解凍ないし加温することにより金属用研磨液とする。本発明で使用する酸化剤としては、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれた少なくとも1種が好ましい。本発明で使用する酸化金属溶解剤としては、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸から選ばれる少なくとも1種が好ましい。有機酸としては、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、グリコール酸から選ばれる少なくとも1種であると好ましい。本発明で使用する保護膜形成剤としては、金属表面に保護膜を形成するもので、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも一種が好ましい。本発明で使用する水溶性ポリマとしては、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル及びその塩、及びビニル系ポリマから選ばれる少なくとも一種が好ましい。本発明の金属用研磨液を用いて銅、銅合金から選ばれる少なくとも1種の金属層を含む積層膜からなる金属膜を研磨する工程によって少なくとも金属膜の一部を除去することができる。本発明の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨することができる。

【0016】本発明では金属用研磨剤に砥粒を含ませないために、凍結による砥粒の凝集が無く、従って、凍結後も性能の変わらない金属用研磨液を提供することができる。

【0017】本発明の金属用研磨剤のエッチング速度の値としては10 nm/min以下に抑制できれば好ましい平坦化効果が得られることが分かった。CMP速度の低下が許容できる範囲であればエッチング速度はさらに低い方が望ましく、5 nm/min以下に抑制できれば例えば50%程度の過剰CMP(金属膜をCMP除去するに必要な時間の1.5倍のCMPを行うこと)を行ってもディッシングは問題とならない程度にとまる。さらにエッチング速度を1 nm/min以下に抑制できれ

ば、100%以上の過剰CMPを行ってもディッシングは問題とならない。本発明における金属用研磨液のpHは、3を超えて大きいとタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物のCMP速度が小さくなる。pHはの添加量により調整することができる。また、アンモニア、水酸化ナトリウム、テトラメチルアンモニウムハイドライド等のアルカリ成分の添加によっても調整可能である。

【0018】本発明においては、表面に凹部を有する基板上に銅、銅合金(銅/クロム等)を含む金属膜を形成・充填する。この基板を本発明による金属用研磨液を用いてCMPすると、基板の凸部の金属膜が選択的にCMPされて、凹部に金属膜が残されて所望の導体パターンが得られる。本発明の金属用研磨液では、固体砥粒よりもはるかに機械的に柔らかい研磨パッドとの摩擦によってCMPが進むために研磨傷は劇的に低減される。なお、この効果は本発明の金属用研磨剤を凍結後、解凍して使用しても変わらない。本発明の金属用研磨液は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水を必須成分とし固体砥粒を含まないために、凍結後も解凍することによって同様の性能で使用することもできる。

【0019】本発明における金属用研磨液は、金属の酸化剤の濃度が0.15重量%付近でタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物のCMP速度が極大になる。酸化剤によりタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等の導体膜表面に、機械的に研磨されやすい一次酸化層が形成され、高いCMP速度が得られる。一般にpHが3より小さい場合には、銅及び銅合金膜のエッチング速度が大きくなり、ディッシング等が発生し易くなるだけでなく、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等の導体膜表面に、一次酸化層よりも研磨されにくい二次酸化層が形成されるためにCMP速度が低下する。酸化剤の濃度が0.01重量%未満であると、酸化層が十分形成されないためにCMP速度が小さくなり、タンタル膜の剥離等が発生することもある。

【0020】本発明における金属用研磨液の金属の酸化剤は、水溶性高分子を含有する場合には、濃度が0.01~1.5重量%であると好ましい。水溶性高分子は、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物或いはその酸化膜表面に吸着するために、高いCMP速度が得られる酸化剤濃度範囲が小さくなる。また、水溶性高分子は、特に窒化タンタルや窒化チタン等の窒化化合物膜の表面に吸着し易いために、窒化タンタルや窒化チタン等の窒化化合物膜のCMP速度が小さくなる。一方、水溶性高分子は、金属の表面保護膜形成効果を有し、ディッシングやエロージョン等の平坦化特性を向上させる。金属の酸化剤としては、過酸化水素(H₂O₂)、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素

酸、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基板が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないので、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基体が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

【0021】酸化金属溶解剤は、水溶性のものが望ましい。以下の群から選ばれたものの水溶液が適している。ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3, 3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルベンタン酸、n-ヘアタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、ショウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等、及びそれらの有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩等の塩、硫酸、硝酸、アンモニア、アンモニウム塩類、例えば過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等、クロム酸等又はそれらの混合物等が挙げられる。これらの中ではギ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれた少なくとも1種の金属層を含む積層膜に対して好適である。これらは保護膜形成剤とのバランスが得やすい点で好ましい。特に、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、グリコール酸については実用的なCMP速度を維持しつつ、エッティング速度を効果的に抑制できるという点で好ましい。

【0022】保護膜形成剤は、以下の群から選ばれたものが好適である。アンモニア；ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピレンジアミン等のアルキルアミンや、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム及びキトサン等のアミン；グリシン、L-アラニン、β-アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-プロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロトレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3, 5-ジヨード-L-チロシン、β-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシ-L-プロリン、L-システィン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-システィン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-システィン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、

L-カナバニン、L-シトルリン、δ-ヒドロキシ-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリプトファン、アクチノマイシンC1、アバミン、アンギオテンシンI、アンギオテンシンII及びアンチバイン等のアミノ酸；ジチゾン、クプロイン(2, 2'-ビキノリン)、ネオクプロイン(2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントロリン)、バソクプロイン(2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン)及びキュベラゾン(ビスシクロヘキサンオキサリルヒドラゾン)等のイミン；ベンズイミダゾール-2-チオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)チオブチル酸、2-メルカトベンゾチアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2, 3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-メトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-ブトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-オクチルオキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、N-(1, 2, 3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル)-N-(1, 2, 4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキシルアミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸等のアゾール；ノニルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、トリアジンチオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール等のメルカプタン；及びグルコース、セルロース等の糖類が挙げられる。その中でもキトサン、エチレンジアミンテトラ酢酸、L-トリプトファン、キュベラゾン、トリアジンジチオール、ベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシルベンゾトリアゾールブチルエステル、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾールが高いCMP速度と低いエッティング速度を両立する上で好ましい。

【0023】水溶性高分子としては、以下の群から選ばれたものが好適である。アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カードラン及びアルラン等の多糖類；グリシンアンモニウム塩及びグリシンナトリウム塩等のアミノ酸塩；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ(p-スチレンカルボン酸)、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリル

アミド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマ等が挙げられる。但し、適用する基体が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基板がガラス基板等である場合はその限りではない。その中でもベクチン酸、寒天、ポリリンゴ酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール及びポリビニルビロリドン、それらのエステル及びそれらのアンモニウム塩が好ましい。

【0024】本発明を適用する金属膜としては、銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物（以下銅合金という）から選ばれた少なくとも1種を含む積層膜である。

【0025】金属の酸化剤成分の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水の総量100gに対して、0.003～0.7molとすることが好ましく、0.03～0.5molとすることがより好ましく、0.2～0.3molとすることが特に好ましい。この配合量が、0.003mol未満では、金属の酸化が不十分でCMP速度が低く、0.7molを超えると、表面に荒れが生じる傾向がある。

【0026】本発明における酸化金属溶解剤成分の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水の総量100gに対して0～0.005molとすることが好ましく、0.00005～0.0025molとすることがより好ましく、0.0005～0.0015molとすることが特に好ましい。この配合量が0.005molを超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

【0027】保護膜形成剤の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水の総量100gに対して0.0001～0.05molとすることが好ましく0.0003～0.005molとすることがより好ましく、0.0005～0.0035molとすることが特に好ましい。この配合量が0.001mol未満では、エッチングの抑制が困難となる傾向があり、0.05molを超えるとCMP速度が低くなってしまう傾向がある。

【0028】水溶性高分子の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水の総量100gに対して0.001～0.3重量%とすることが好ましく0.003～0.1重量%とすることがより好ましく0.01～0.08重量%とすることが特に好ましい。この配合量が0.001重量%未満では、

エッチング抑制において保護膜形成剤との併用効果が現れない傾向があり0.3重量%を超えるとCMP速度が低下してしまう傾向がある。水溶性高分子の重量平均分子量は500以上とすることが好ましく、1500以上とすることがより好ましく5000以上とすることが特に好ましい。重量平均分子量の上限は特に規定するものではないが、溶解性の観点から500万以下である。重量平均分子量が500未満では高いCMP速度が発現しない傾向にある。本発明では、水溶性高分子の重量平均分子量が500以上の重量平均分子量が異なる少なくとも2種以上を用いることが好ましい。同種の水溶性高分子であっても、異種の水溶性高分子であってもよい。

【0029】本発明の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法である。研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は基板が飛び出さないように200rpm以下での低回転が好ましい。被研磨膜を有する半導体基板の研磨布への押し付け圧力が9.8～98kPa（100～1000gf/cm²）であることが好ましく、CMP速度のウエハ面内均一性がパウチの平坦性を満足するためには、9.8～49kPa（1.00～5.00gf/cm²）であることがより好ましい。研磨している間、研磨布には金属用研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。研磨終了後の半導体基板は、流水中でよく洗浄後、スピンドライ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

（研磨液作製方法）酸化金属溶解剤としてDL-リンゴ酸（試薬特級）0.15重量部に水70重量部を加えて溶解し、これに保護膜形成剤としてベンゾトリアゾール0.2重量部のメタノール0.8重量部溶液を加え、さらに、水溶性高分子として水溶性ポリマ0.05重量部（固形分量）を加え金属用研磨液前駆体を作製した。最後に金属の酸化剤として過酸化水素水（試薬特級、30重量%水溶液）33.2重量部を加えて得られたものを金属用研磨液とした。

【0031】実施例1及び比較例1では、下記した状態の金属用研磨液を用いて、下記の研磨条件でCMPし

た。

(実施例1)：金属用研磨液前駆体を-5°Cで凍結後、室温で解凍し、これに金属の酸化剤を加えた金属用研磨液を使用した。

(比較例1)：上記の金属用研磨液を室温で放置したものを使用した。

【0032】(研磨条件)

基板：厚さ1μmの銅膜を形成したシリコン基板

研磨パッド：(IC1000(ロデール社製)、独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂)

研磨圧力：20.6kPa(210g/cm²)

基板と研磨定盤との相対速度：36m/min(研磨品の評価)

CMP速度：銅膜のCMP前後の膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

*エッティング速度：攪拌した金属用研磨液(室温、25°C、攪拌100rpm)への浸漬前後の銅層膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

また、実際のCMP特性を評価するため、絶縁層中に深さ0.5μmの溝を形成して公知のスパッタ法によって銅膜を形成して公知の熱処理によって埋め込んだシリコン基板を用いてCMPを行った。CMP後の基板の目視、光学顕微鏡観察、及び電子顕微鏡観察によりエロージョン及び研磨傷発生の有無を確認した。その結果、エロージョン及び研磨傷の発生はいずれも見られなかつた。実施例1及び比較例1における、CMP速度及びエッティング速度の評価結果を表1に示した。

【0033】

【表1】

*

項目	CMP速度(Cu) (nm/min)	エッティング速度(Cu) (nm/min)
比較例 1	156	0.8
実施例 1	158	0.7

【0034】実施例1に示したように、凍結後解凍しCMPに使用しても、研磨速度の低下及びエッティング速度の増加は見られなかった。

*【発明の効果】本発明の金属用研磨液前駆体を用いた金属用研磨液は、砥粒を含ませないことにより凍結後も実質的な特性が変わらず、寒冷地での保存が容易になる。

【0035】

※

フロントページの続き

(72)発明者 内田 剛
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

(72)発明者 倉田 靖
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

(72)発明者 五十嵐 明子
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

Fターム(参考) 5F033 HH11 HH21 HH32 JJ11 JJ21
JJ32 MM12 MM13 NN06 NN07
QQ48 QQ50 XX01